

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-228688

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月9日

C 12 P 19/20
C 07 H 3/02
C 12 P 19/22

8214-4B
7822-4C
8214-4B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高純度マルトースの製造方法

⑯ 特 願 平2-22031

⑰ 出 願 平2(1990)2月2日

⑱ 発 明 者	新 見	匡 弘	茨城県牛久市牛久町701-28
⑱ 発 明 者	大 貫	義 政	静岡県富士市富士見台2-10
⑱ 発 明 者	針 生	ゆ かり	静岡県富士市本町10-18
⑱ 発 明 者	形 浦	宏 一	静岡県富士市中野490-17
⑱ 発 明 者	加 藤	和 昭	埼玉県北葛飾郡吉川町中曽根477
⑱ 発 明 者	石 井	良 文	静岡県富士市大淵3369-5
⑲ 出 願 人	東和化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目1番2号		
⑳ 代 理 人	弁理士 太田 恵一		

明 細 書

1. 発明の名称

高純度マルトースの製造方法。

2. 特許請求の範囲

1 高純度マルトースを製造するに際し、固形分中の単糖1～40重量%、マルトース60～91重量%、三糖以上のオリゴ糖1～8重量%からなるマルトース水溶液を使用して結晶化し、結晶分離後のろ液中の固形分が72重量%以下になるように結晶化条件を調節することを特徴とする、高純度マルトースの製造方法。

2 高純度マルトースを製造するに際し、固形分中の単糖5～38重量%、マルトース65～85重量%、三糖以上のオリゴ糖2～7重量%からなるマルトース水溶液を使用して結晶化することを特徴とする、請求項1記載の高純度マルトースの製造方法。

3 結晶分離後のろ液中の固形分が55～70重量%になるように結晶化条件を調節することを特徴とする請求項1又は2記載の高純度マル

トースの製造方法。

4 マルトース水溶液のマルトース飽和濃度を47～70重量%に調節し、結晶化条件を結晶化開始温度20～65℃、最終冷却温度0～50℃、時間を24～96時間とすることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1つに記載の高純度マルトースの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高純度マルトースの製造方法に関するものである。

(従来技術)

一般に、糖類の純度を向上させる方法として最も普通に行われており、設備が普及しているのは結晶化方法である。

従来から高純度マルトース及びその結晶の製造方法は数種類知られているが、何れも結晶化に供する水溶液中のマルトース純度を高めることに主眼が置かれていた。例えば特開昭55-85395号公報に開示されているように、マルトースを

製造するための原料として、高価な地下澱粉、例えば馬鈴薯、甘藷、タピオカ澱粉を主に選り、低濃度・低DEの液化物を調製して、ひきつづき糖化方法としては比較的特殊な方法で糖化し、93重量%（本明細書中、%は特に断らない限り重量%を表すものとする）以上という高い純度のマルトースにしておいて、マスキットを生成させ、その温度を50～27℃の範囲において次第に降下させ、且つその間に過飽和度を1.15～1.30の範囲内に維持しながら結晶の成長及び析出をさせた後に分蜜して、97%以上の極めて高いマルトース純度の結晶を得るなどの方法が提案されていた

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、従来の方法ではマルトース純度がある程度以下の場合では、マルトースの結晶が生成しない場合が多く、又たとえマルトース結晶が生成したとしても、結晶が微細で結晶の生成量が少ないため、結晶分離が不可能とされていた。

例えば、量産されていてコストが安い従来の方

法で製造されたマルトースの純度は70%～75%程度であるが、このマルトース水溶液から商業的にマルトース結晶を得ることはできない。

従って、マルトースの結晶を得るためには、結晶化の前に高い純度のマルトースを得ることが必要とされていた。

そのためには、低い濃度で液化し、多種類の酵素を大量に用いて酵素反応を複数回経由する必要があるため、製造工程が複雑で、製造費用が高くなったり、クロマト分画を経由した場合には高価なクロマト分離装置を導入する必要があるため、更に大量の水を除去する必要が生じるために製造工程が長くなり、更に水の除去に要する費用が高くなったりする等の課題があった。

現在に至るまで、高い純度のマルトースを簡単な酵素反応で製造することは困難とされており、従って、簡単な酵素反応で得られた純度の低いマルトース含有組成物から結晶化法により高純度マルトースを得る方法の開発が望まれていた。

（課題を解決するための手段）

本発明者等は、前記課題を解決するためにマルトースの結晶化方法について鋭意研究を続けた結果、マルトースに対する他糖の結晶生成阻害傾向が糖により異なることを見出した。

グルコースの場合、マルトース純度を1%減少させ、ブドウ糖を1%増加させたときに、マルトースの飽和濃度の上昇幅は0.6%程度になる。

例えば、温度20℃において、マルトース水溶液①の固形分（以下固形分をDSと略することがある）中の80%がマルトースで、その他の20%がブドウ糖の場合には、DS濃度を54%まで濃縮したときに、成分中のマルトースが飽和濃度になる。それに対して、DS中の組成をマルトース79%、ブドウ糖21%としたマルトース水溶液②の場合には、DS濃度を54.6%にしただけで成分中のマルトースが飽和濃度になる。

これに対して、3糖以上のオリゴ糖が1%増加した場合には、飽和濃度の上昇幅は1～2.5%の割合である。

例えば、温度20℃において、上記マルトース

水溶液①の場合にはマルトースの飽和濃度が54%であるが、マルトース80%、ブドウ糖19%、3糖以上のオリゴ糖1%の場合には、DS濃度を56.2%まで濃縮したときにやっとマルトースが飽和濃度に達するのである。

以上のような知見を基にして更に鋭意研究を続けた結果、例え純度が低くとも、そのマルトース含有組成物の糖組成及び結晶化条件を調節することにより、マルトース結晶を速やかに且つ比較的大きく成長させることが可能であることを見出し、糖組成及び濃度を調整することにより溶液中のDS濃度72%以下にて結晶マスキットを生成させ、遠心分離を可能とし、これによって高純度のマルトース結晶を製造することに成功し、本発明を完成するに至った。

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

本発明は、①高純度マルトースを製造するに際し、DS中の単糖1～40%、マルトース60～91%、三糖以上のオリゴ糖1～8%からなるマルトース水溶液を使用して結晶化し、結晶分離後

のろ液中のDSが72%以下になるように結晶化条件を調節することを特徴とする、高純度マルトースの製造方法である。

また、本発明は、②高純度マルトースを製造するに際し、DS中の単糖5～38%、マルトース65～85%、三糖以上のオリゴ糖2～7%からなるマルトース水溶液を使用して結晶化すること、を特徴とする、前記①記載の高純度マルトースの製造方法である。

また、本発明は、③結晶分離後のろ液中の固形分が55～70%になるように結晶化条件を調節することを特徴とする前記①又は②記載の高純度マルトースの製造方法である。

更に、本発明は、④マルトース水溶液のマルトース飽和濃度を47～70重量%に調節し、結晶化条件を結晶化開始温度20～65℃、最終冷却温度0～50℃、時間を24～96時間とすることを特徴とする、前記①～③のいずれか1つに記載の高純度マルトースの製造方法である。

本発明に使用するマルトース水溶液としては、

糖組成	糖液例-1	糖液例-2
一糖	9.8%	10.3%
二糖	84.1	83.8
三糖以上のオリゴ糖	6.1	5.9

のような程度の糖組成のものが得られる。

このようなマルトース水溶液を本発明に使用する場合、精製工程を経たものが望ましいが、その糖液が未精製であっても構わない。

本発明は、マルトースの結晶化に際して、その糖液の組成が上記特定の範囲に入っていれば、本発明に使用するマルトース水溶液と同程度のマルトース純度またはそれよりも幾分高いマルトース純度の物を結晶化した場合に較べて、マルトースの結晶が比較的速やかに生成し、且つその結晶が比較的大きく成長するという知見に基づいて発明されたものである。

更に、前記マルトース水溶液を結晶化するにあたり、その条件範囲は、結晶化に供するマルトー

そのDS中のマルトース分が60～91%、更に好ましくは65～85%であり、その他の糖組成が、単糖1～40%、更に好ましくは5～38%、三糖以上のオリゴ糖1～8%、更に好ましくは2～7%の範囲に入っていれば、その原料や製造方法は特に限定する必要がない。

本発明に使用し得るマルトース水溶液の原料としては、地下澱粉である馬鈴薯、甘藷、タピオカ等由来の澱粉は勿論、地上澱粉であるトウモロコシ等由来の澱粉も使用可能である。

また、本発明に使用し得るマルトース水溶液は、例えば、トウモロコシ等由来の澱粉を濃度18%程度で、液化酵素を使用して、DE2程度まで液化し、 β -アミラーゼ等の糖化酵素を使用して糖化し、糖化開始途中で少量の液化酵素を添加して更に糖化を続け、次いで、グルコアミラーゼ等のオリゴ糖を加水分解する酵素を添加して更にオリゴ糖の含有量を減少せしめることによって得ることができる。

この様な工程を経由すると、一例を挙げれば、

ス水溶液の濃度が62～87%が好ましいが、更に好ましくは65～84%の範囲であり、結晶化開始時の好ましい温度範囲は20～65℃、更に好ましくは30～60℃である。

また、結晶化時間は各種結晶化条件での合計時間又は連続的な結晶化操作時間が24～96時間であることが好ましく、連続的な結晶化操作時間が24～96時間の範囲に入っていることが更に好ましい。

結晶化時の冷却最終温度は0～50℃が好ましいが、更に好ましくは0～40℃であり、濾過後の濾液のDS濃度は、濾過の難易と密接な関係を有するが、72%以下の範囲が好ましく、更に好ましくは55～70%の範囲である。

濾液の量は結晶化前の液重量を100部とした場合に、合計8～75部が好ましいが、更に好ましくは10～70部である。

マルトース水溶液を結晶化するにあたり、結晶化に供するマルトース水溶液の濃度が62%未満の場合には、他の結晶化条件との兼ね合いにもよ

るが、結晶マスクットの生成が困難であるか又は結晶生成量が少ない場合が多いので実用的ではなく、一方、濃度が87%を超えた場合には結晶の生成量が多過ぎて分蜜が困難になる場合が多く、又結晶の成長速度が遅く、生成した結晶が微細であるために分蜜が困難になる場合が多い等の不都合があるので好ましくない。

また、結晶化方法及び結晶化時間は、結晶化方法は回分式でも連続結晶化の方式でも採用可能であり、結晶化時間は、数回に分けた時間の合計又は連続的に結晶化した時間が24～96時間の範囲であれば良いが、①濃度勾配を必要とせず、常に一定の濃度条件でよいことや②結晶製造装置が小さくてよいこと、更に、③結晶形が、比較的大型で、且つ一定の大きさになることなどの理由から、連続結晶化方法で且つ連続的に結晶化した時間が上記の範囲に入っていることが好ましい。

結晶化時間が24時間未満の場合には結晶の成長が不十分な場合が多く、従って、結晶の収率が低かったり結晶が微細なために分蜜が困難な場合

が多いので好ましくない。

一方、結晶化時間が96時間を超えて結晶化することも可能であるが、工程に要する時間が過度に長い場合は、製造設備が不必要に大きくなってしまい、経済的に好ましくないことや、96時間を超えて結晶化しても結晶が殆ど成長しないので製造上長い時間をかける意味が無く、更に、あまり長時間工程中に保持することによって従来以上に衛生上の配慮が要求されるなどの不都合があり好ましくない。

結晶化開始時の温度範囲として20℃未満を採用することはできるが、微細な結晶が数多く発生してしまうので好ましくなく、65℃を超えた温度を採用することも可能であるが、マルトースを飽和濃度に達せしめる条件が厳しくなってしまい、結果的に、マルトース結晶を析出させることが困難になるので好ましくない。

結晶化の最終冷却温度として0℃未満を採用することはできるが、その場合には冷媒として最も手軽に使用可能な水が採用出来ず、特殊な冷媒を

要することや、0℃未満まで冷却するためには一般に多大なエネルギーを要求されること等から経済的にも好ましくない。また、50℃を超えた温度を最終冷却温度として採用することも可能であるが、マルトースの溶解度を十分に下げることができず、従って、結晶の収率が高まらないので好ましくない。

濾過後のろ液のDS濃度を55%未満にした場合には、マルトース結晶の収量が少ない場合が多いので好ましくなく、72%を超えた場合には分蜜前のマスクットが硬くて取り扱いが困難であり、ろ液の粘度が高く、分蜜困難な場合が多いので好ましくない。また、結晶化前の液重量を100部とした場合にろ液の量が8部未満になるとマスクットが硬くなり、取り扱いが困難になるので好ましくなく、一方75部を超えた場合には高純度マルトースの収率が低下するので好ましくない。

(実施例)

以下に実施例を掲げて発明の内容を更に具体的に説明する。

実施例-1

コーンスターチを常法により液化及び糖化・精製し、濃度81%まで濃縮した糖組成-1を有するマルトース水溶液50kg

(糖組成-1)

ブドウ糖	19.0%
マルトース	75.3%
三糖以上のオリゴ糖	5.7%

を容量約100リットルの機型攪拌機付きスウェンソン・ウォーカ晶析器と同形式の自家製結晶化試験機(直径30cm、長さ150cm、リボン型攪拌羽付き)に移し、40℃に液温を調節した後、シードとしてマルトース結晶(1水和物)[和光純薬㈱製]を1%(対DS)添加し、ゆっくりと攪拌しながら0.5℃/時間の速度で液温を下げてゆき、液の温度が20℃に達した後は一

定に保ち、合計72時間をかけて結晶マスキットを調製した。

結晶の成長が完了したマスキットを、バスケット型遠心分離〔国産遠心機製、120A型〕、(運転条件、 $G=1500$ 、30分)を用いて分蜜した。

結晶ケーキの歩留まりは72.1%対原料DSで、そのケーキの糖組成は、

ブドウ糖	13.8%
マルトース	81.4%
三糖以上のオリゴ糖	4.8%

と純度が向上した。

また、分蜜後のろ液の水分は30.8%であった。

実施例-2

コーンスターチを常法により液化及び糖化・精製し、濃度80%まで濃縮した糖組成-2を有するマルトース水溶液を調製した。

(糖組成-2)

ブドウ糖	4.4%
マルトース	91.8%
三糖以上のオリゴ糖	3.8%

と純度が向上した。

また、分蜜後のろ液の水分は35.0%であった。

実施例-3

コーンスターチを常法により液化及び糖化・精製し、濃度80%まで濃縮した糖組成-3を有するマルトース水溶液50kg

(糖組成-3)

ブドウ糖	35.9%
マルトース	62.0%
三糖以上のオリゴ糖	2.1%

を実施例-1と同じ結晶化試験機に移し、30℃に液温を調節した後、シードとして実施例-1と同様のマルトース結晶を1%(対DS)添加し、ゆっくりと攪拌しながら96時間かけて0℃まで液温を下げてゆき、液の温度が0℃に達した後は

ブドウ糖	9.8%
マルトース	83.8%
三糖以上のオリゴ糖	6.4%

得られたマルトース水溶液100kg(固形分80kg)を60℃にして実施例-1と同じ結晶化試験機に導入し、ゆっくりと攪拌しながら1℃/時間の速度で冷却してゆき、液温が40℃になった時に実施例-1と同様のマルトース結晶をシードとして1%対DS添加し、温度20℃まで冷却結晶化した。次いで、装置内の温度を20℃に保持し、濃度80%に濃縮した該組成のマルトース水溶液を1.5kg/時間の速度で、導入口から連続的に装置内に導入しながら、マスキット取り出し口から同量の結晶の成長が完了したマスキットを抜き出して連続結晶化操作を行った。

結晶の成長が完了したマスキットを、実施例-1と同様に分蜜した。

結晶ケーキの歩留まりは68.7%対原料DSで、そのケーキの糖組成は、

一定に保って結晶マスキットを調製した。

結晶の成長が完了したマスキットを、実施例-1と同様に分蜜した。

結晶ケーキの歩留まりは80.3%対原料DSで、そのケーキの糖組成は、

ブドウ糖	27.1%
マルトース	71.3%
三糖以上のオリゴ糖	1.6%

と純度が向上した。

また、分蜜後のろ液の水分は30.3%であった。

比較例-1

コーンスターチから常法により得られ、濃度81%まで濃縮した糖組成-4を有するマルトース水溶液50kg

(糖組成-4)

ブドウ糖	2.2%
マルトース	79.3%
三糖以上のオリゴ糖	18.5%

を実施例-1と全く同様に結晶化操作して結晶マスキットを得た後、実施例-1と同様に遠心分離に供したが、取り出し可能な結晶ケーキは得られなかった。

比較例-2

コーンスターチから常法により得られ、濃度81%まで濃縮した糖組成-5を有するマルトース水溶液50kg

(糖組成-5)

ブドウ糖 3.8%

マルトース 70.0%

三糖以上のオリゴ糖 26.2%

を実施例-1と全く同様に結晶化操作したが、結晶が生成せず、結晶マスキットは得られなかった。

(発明の効果)

以上に説明したように、本発明を実施することにより、簡素な酵素反応で得られた純度の低いマルトース含有組成物、例えば、従来はとても結晶

化に供することができなかつた程に低いマルトース純度のマルトース水溶液からも結晶化することにより高純度マルトースを製造することが可能になる。

従って、簡素な工程で、安価に高純度マルトースを得ることができる。

更に、本発明を実施することにより、結晶化の際にマルトース結晶を速やかに且つ比較的大きく成長させ、結晶とろ液の遠心分離を可能にすることにより、高純度のマルトースの結晶を製造することが可能になる。

特許出願人 東和化成工業株式会社
代理人 弁理士 太田 恵一